



Method for producing organically developable, photopolymerizable flexographic printing elements on flexible metallic supports

Patent number: DE10040929
Publication date: 2002-02-28
Inventor: KNOELL ROLF (DE); TELSER THOMAS (DE); MENN HANS (DE)
Applicant: BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)
Classification:
- **international:** B41N1/12; B41C1/00; B41C1/18
- **european:** B41N1/06; G03F7/11
Application number: DE20001040929 20000818
Priority number(s): DE20001040929 20000818

Also published as:

 WO0217020 (A1)
 US2003178130 (A1)

Report a data error here

Abstract of DE10040929

The invention relates to a method for producing organically developable, photopolymerizable flexographic printing elements on flexible metallic supports by: coating a flexible metallic support with a tack-free adhesive lacquer, which is resistant to swelling and which is insoluble in printing inks and in organic developers; applying an elastomeric photopolymerizable layer to a covering film, and; laminating the photopolymerizable layer onto the metallic support coated with the adhesive lacquer. The invention also relates to a photopolymerizable flexographic printing element comprised of a photopolymerizable layer that is applied to a flexible metallic support by means of a tack-free adhesive layer, which is resistant to swelling and which is insoluble in printing inks and in organic developers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USP 19)



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 40 929 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 41 N 1/12
B 41 C 1/00
B 41 C 1/18

②① Aktenzeichen: 100 40 929.6
②② Anmeldetag: 18. 8. 2000
④③ Offenlegungstag: 28. 2. 2002

DE 100 40 929 A 1

⑦① Anmelder:
BASF Drucksysteme GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Knöll, Rolf, Dr., 69469 Weinheim, DE; Telser,
Thomas, Dr., 69469 Weinheim, DE; Menn, Hans,
77731 Willstätt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung organisch entwickelbarer, fotopolymerisierbarer Flexodruckelemente auf flexiblen metallischen Trägern
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern durch Beschichten eines flexiblen metallischen Trägers mit einem in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen, quellbeständigen, klebfreien Haftlack, Aufbringen einer elastomeren, fotopolymerisierbaren Schicht auf eine Deckfolie, sowie Kaschieren der fotopolymerisierbaren Schicht auf den mit dem Haftlack beschichteten metallischen Träger. Fotopolymerisierbares Flexodruckelement aus einer fotopolymerisierbaren Schicht, die mittels einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen, quellbeständigen, klebfreien Haftschrift auf einem flexiblen metallischen Träger aufgebracht ist.

DE 100 40 929 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern. Die Erfindung betrifft weiterhin organisch entwickelbare, fotopolymerisierbare Flexodruckelemente auf flexiblen metallischen Trägern, bei denen die fotopolymerisierbare Schicht mittels einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen, quellbeständigen, klebfreien Haftschrift auf dem metallischen Träger aufgebracht ist. Die Erfindung betrifft weiterhin organisch entwickelbares, fotopolymerisierbares Flexodruckelement aus einer fotopolymerisierbaren Schicht, die mittels einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen und quellbeständigen Haftschrift auf einem flexiblen metallischen Träger aufgebracht ist.
- [0002] Fotopolymerisierbare Flexodruckelemente zur Herstellung von Flexodruckplatten bestehen üblicherweise aus einem flexiblen Schichtträger, einer Haftschrift, einer fotopolymerisierbaren Schicht, einer Entklebungsschicht (oft auch als release-layer bezeichnet) sowie einer Deckfolie zum Schutz der fotopolymerisierbaren Schicht, welche vor dem Belichten abgezogen wird. Als Träger für handelsübliche Flexodruckelemente werden üblicherweise PET-Folien eingesetzt.
- [0003] Die passergenaue Montage von Flexodruckplatten mit PET-Trägern auf den Druckzylinder erfolgt üblicherweise mittels doppelseitigem Klebeband. In der Regel werden die Flexodruckplatten außerhalb der Druckmaschine auf den ausgebauten Druckzylinder montiert, wobei häufig spezielle Montagegeräte eingesetzt werden. Danach wird der mit den Platten versehene Druckzylinder wieder in die Druckmaschine eingebaut. Sind Korrekturen der Position notwendig, muss der Druckzylinder mit der aufgeklebten Flexodruckplatte wieder aus der Druckmaschine ausgebaut und die aufgeklebte Flexodruckplatte entfernt werden. Dann wird neues doppelseitiges Klebeband auf den Druckzylinder aufgezogen, die Flexodruckplatte erneut aufgeklebt und der Druckzylinder wieder in die Maschine eingebaut. Dieses Verfahren ist jedoch umständlich und zeitaufwändig.
- [0004] Wässrig entwickelbare, fotopolymerisierbare Hochdruckplatten gemäß dem Stand der Technik werden sowohl auf PET-Träger wie auf metallische Träger aus Aluminium oder Stahl beschichtet. Um eine gute Haftung der fotopolymerisierbaren Schicht auf metallischen Trägern zu gewährleisten, kann beispielsweise eine Kombination von zwei Haftschriften bestehend aus einer Grundierlackschicht und einer Zwischenschicht eingesetzt werden. Als Beispiel sei hier auf DE-A 30 45 516 oder auf EP-A 333 012 verwiesen. Druckplatten auf dünnen metallischen Trägern lassen sich erheblich leichter auf Druckzylinder montieren. Als weitere Erleichterung der passergenaue Montage ist außerdem bekannt, Hochdruckplatten mit einem dünnen Träger aus magnetisierbarem Stahl herzustellen (Print-it Nr. 2, Juni 1999, BASF Drucksysteme GmbH, Seite 12–13). Derartige Hochdruckplatten lassen sich passergenau, schnell und einfach auf magnetische Druckzylinder montieren.
- [0005] Flexodruckplatten auf metallischen Trägern sind prinzipiell bekannt. Flexodruckplatten betreffende Patentanmeldungen bzw. Patente offenbaren häufig in allgemeiner Form in der Beschreibung als mögliche Materialien für den Träger Metalle. Beispielfhaft sei hier auf EP-A 992 849 (Abschnitt [0030]) oder auf EP-A 474 178 (Seite 3, Zeilen 50–54) verwiesen.
- [0006] In den Ausführungsbeispielen derartiger Patente bzw. Patentanmeldungen finden sich aber üblicherweise nur Beispiele für Flexodruckelemente auf Trägern aus Polymerfolien, insbesondere PET-Folien. Lediglich in EP-A 332 983 werden auch Ausführungsbeispiele für Flexodruckplatten auf metallischem Träger offenbart. Bei dem dort offenbarten Flexodruckelement handelt es sich aber nicht um ein organisch entwickelbares Element auf Basis thermoplastisch elastomerer Blockcopolymerer, sondern um ein wässrig entwickelbares Element auf Basis spezieller Polyvinylalkoholderivate als Bindemittel. Derartige Bindemittel sind der Hochdruckplattentechnologie entlehnt, und derartige Flexodruckplatten sind nur mit UV-Farben zum Drucken einsetzbar. Bislang sind keine organisch entwickelbaren Flexodruckplatten auf flexiblem metallischem Träger kommerziell erhältlich.
- [0007] Kommerziell erhältlich sind bislang lediglich fotopolymerisierbare Flexodruckelemente auf einem doppelten Träger aus PET-Folie und einem Aluminiumblech (z. B. nylocoat® LA 116 (BASF), Cyrel® CLAM (Du Pont)). Bei diesen Platten ist die fotopolymere Schicht nicht direkt auf dem Aluminiumträger aufgebracht, sondern es handelt sich um übliche Flexodruckplatten auf PET-Trägerfolie, die beispielsweise mittels eines doppelseitigen Klebebandes auf einen zusätzlichen Aluminiumträger aufgeklebt sind. Dies erfordert einen zusätzlichen Arbeitsschritt, der sehr zeit- und personalintensiv ist. Zudem besteht beim Entwickeln der Platte die Gefahr, dass sich unter der Einwirkung des Auswaschmittels das Klebeband wieder vom Aluminiumträger löst. Die Verbundhaftung zwischen der PET-Folie und dem Aluminiumblech kann sich auch während des Druckprozesses aufgrund von mechanischer Beanspruchung lösen. Da sich durch den Haftungsverlust der Passer ändert, ist dieser Vorgang außerordentlich unerwünscht.
- [0008] Die geschilderten Flexodruckplatten auf doppeltem PET/Aluminiumträger werden hauptsächlich zur Veredelung von Bogenoffsetdruck-Druckerzeugnissen, beispielsweise durch Lackierung oder Golddruck (siehe z. B. "Inline-Veredelung über Flexo-Lackierwerke", Deutscher Drucker 29 (1999) w2–w6) eingesetzt. Für diesen Zweck vorgesehene Flexodruckplatten werden daher auch als Lackplatten bezeichnet. Auf diesem Gebiet wird besonderer Wert auf Passergenauigkeit gelegt. Moderne Flexo-Lackierwerke in Bogenoffset-Maschinen sind häufig mit Schnellspannschienen oder mit vollautomatischen Platteneinzugseinrichtungen ausgerüstet, die nur für den Einzug von Druckplatten mit einem Aluminiumträger geeignet sind. Flexodruckplatten auf doppeltem PET/Aluminiumträger werden von Kunden in Offset-Druckereien aufgrund ihrer deutlich höheren Dimensionsstabilität gegenüber den Flexodruckplatten auf Folienträger bevorzugt. Aluminium gibt gegenüber mechanischer Beanspruchung im Auflagedruck deutlich weniger nach als Polyester. Selbst bei Wiederholungsaufträgen mit mehrmaligem Ein- und Ausspannen ist die Dimensionsstabilität der Druckplatten auf Aluminiumträger gewährleistet.
- [0009] Angesichts der vielen Vorteile von Flexodruckplatten auf metallischem Träger wäre es wünschenswert, die elastomere, fotopolymerisierbare Schicht direkt auf den metallischen Träger aufzubringen, um das oben geschilderte, umständliche und aufwändige Herstellverfahren zu vermeiden.
- [0010] In der Praxis sieht sich der Fachmann, der metallische Träger im Bereich Flexodruckplatten einsetzen will, jedoch einer Reihe von Problemen gegenüber.

[0011] Fotopolymerisierbare Flexodruckelemente werden üblicherweise durch Schmelzextrusion hergestellt. Die fotopolymere Masse wird durch eine Breitschlitzdüse zwischen eine Deckfolie und eine PET-Trägerfolie ausgetragen und der erhaltene Verbund kalandriert. Diese Technik kann jedoch nicht einfach auf metallische Trägerfolien übertragen werden. Abgesehen davon, dass es technisch sehr anspruchsvoll ist, einen metallischen Träger zum Kalandrieren einzusetzen, tritt vor allem das Problem der Wellenbildung auf. Bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten schrumpfen der Metallträger und die Deckfolie beim Abkühlen der schmelzextrudierten, fotopolymeren Masse unterschiedlich stark. Das unterschiedliche Schrumpfverhalten des metallischen Trägers und der Deckfolie führt zu einem Verzug im Flexodruckelement, das sich durch Wellenbildung äußert. Solche Flexodruckelemente können aufgrund der großen Dickentoleranzen nicht eingesetzt werden.

[0012] Der erste Schritt zur Herstellung von Flexodruckplatten aus fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen ist üblicherweise die sogenannte Rückseitenbelichtung durch die transparente PET-Trägerfolie. Diese dient u. a. der Festlegung der Relieftiefe sowie der guten Versockelung der einzelnen Bildpunkte. Durch die Rückseitenbelichtung wird zunächst ein Teil der fotopolymerisierbaren Schicht vollständig polymerisiert, nämlich der untere Bereich, der an die Trägerfolie angrenzt. Der obere Teil der Schicht verbleibt zunächst unpolymerisiert. Aus dem oberen Teil wird erst in einem zweiten Verfahrensschritt durch bildmäßiges Belichten von der Oberseite her das eigentliche druckende Relief erzeugt. Die einzelnen Bildpunkte der Flexodruckplatte haften also nicht auf der Trägerfolie selbst, sondern befinden sich auf einer Schicht polymerisierten Materials, welches seinerseits vollflächig auf der Trägerfolie haftet. Das Verfahren der Rückseitenbelichtung ist beispielsweise dargestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 148 ff., 4. Aufl., 1999, Coating-Verlag, St. Gallen, Schweiz. Bei einer Flexodruckplatte auf metallischem Träger ist eine Rückseitenbelichtung naturgemäß nicht mehr möglich. Im Zuge der Entwicklung des Flexodruckelementes nach der Belichtung von der Oberseite her durch das Negativ wird folglich das nicht polymerisierte Material aus den unbelichteten Bereichen bis auf den Träger herab entfernt. Es besteht somit die Gefahr, dass insbesondere einzelne Bildpunkte mit nur kleiner Basisfläche und schwacher Haftung während der Entwicklung oder während des Druckvorganges vom Träger abgerissen werden.

[0013] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung organisch entwickelbarer Flexodruckplatten auf metallischen Trägern bereitzustellen.

[0014] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern durch Beschichten eines flexiblen metallischen Trägers mit einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen, quellbeständigen, klebfreien Haftschrift, Aufbringen einer elastomeren, fotopolymerisierbaren Schicht auf eine Deckfolie, sowie Kaschieren der fotopolymerisierbaren Schicht auf den mit der Haftschrift beschichteten metallischen Träger gefunden.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wurde ein Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern für die Herstellung von Flexodruckplatten durch Beschichten eines flexiblen, metallischen Trägers mit einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen und quellbeständigen, klebfreien Haftschrift, Schmelzextrudieren einer organisch entwickelbaren, elastomeren fotopolymerisierbaren Zusammensetzung, Austragen durch eine Breitschlitzdüse zwischen eine Deckfolie oder ein Deckelement sowie eine temporäre Trägerfolie, gefolgt von Kalandrieren des Verbundes, Abziehen der temporären Trägerfolie, Kaschieren der fotopolymerisierbaren Schicht mit der von der Deckfolie abgewandten Seite auf den mit der Haftschrift beschichteten, flexiblen metallischen Träger, gefunden.

[0016] Weiterhin wurde ein organisch entwickelbares, fotopolymerisierbares Flexodruckelement aus einer fotopolymerisierbaren Schicht, die mittels einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen, quellbeständigen, klebfreien Haftschrift auf einem flexiblen metallischen Träger aufgebracht ist, gefunden.

[0017] Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

[0018] Die eingesetzten metallischen Träger für die Flexodruckelemente sind flexibel. Unter flexibel im Sinne dieser Erfindung soll verstanden werden, dass die Träger so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des Flexodruckelementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

[0019] Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Chrom oder Kupfer in Betracht, wobei die Metalle auch noch legiert sein können. Es können auch kombinierte metallische Träger wie beispielsweise mit Zinn, Zink, Chrom, Aluminium, Nickel oder auch Kombinationen verschiedener Metalle beschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, oder auch solche Metallträger, die durch Laminieren gleich- oder verschiedenartiger Metallbleche erhalten werden. Weiterhin können auch vorbehandelte Bleche, wie beispielsweise phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche oder eloxierte Aluminiumbleche eingesetzt werden. Im Regelfalle werden die Bleche oder Folien vor dem Einsetzen entfettet. Bevorzugt eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

[0020] Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm, und richtet sich neben dem gewünschten Grad an Flexibilität auch nach der Art des eingesetzten Metalls. Träger aus Stahl haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,025 und 0,25 mm, insbesondere zwischen 0,14 und 0,24 mm. Träger aus Aluminium haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,25 und 0,4 mm.

[0021] Der flexible metallische Träger wird mit einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen und quellbeständigen, klebfreien Haftschrift versehen. Die Haftschrift vermittelt eine gute Haftung zwischen dem flexiblen, metallischen Träger und der später aufzubringenden fotopolymerisierbaren Schicht, so dass die durch bildmäßiges Belichten der fotopolymerisierbaren Schicht erhaltenen druckenden Elemente weder beim Entwickeln der Platte noch beim Drucken abreißen, abgelöst werden oder abknicken.

[0022] Die Oberfläche der Haftschrift ist klebfrei. Die Klebfreiheit lässt sich durch den Fachmann qualitativ durch Befühlen der Schicht ermitteln oder beispielsweise durch eine Pendelklebriegkeitsmessung quantitativ bestimmen. Weiterhin ist die Haftschrift in den üblichen organischen Entwicklern für Flexodruckelemente sowie üblichen organischen oder organische Komponenten enthaltenden Lösemitteln von Druckfarben unlöslich und quellbeständig. Typische orga-

nische Entwickler für Flexodruckelemente umfassen beispielsweise Carbonsäureester, hydrierte Erdölfractionen bzw. Terpene im Gemisch mit Alkoholen. Beispielhaft sei auf die Veröffentlichungen EP-A 332 070, EP-A 463 486, EP-A 28 676, EP-A 433 374 oder WO 93/10484 verwiesen. Typische Lösemittel für Flexodruckfarben umfassen beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol, ggf. im Gemisch mit Wasser.

5 **[0023]** Es kann prinzipiell jede Haftschrift zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens eingesetzt werden, vorausgesetzt die eingangs geschilderten Mindestanforderungen sind erfüllt.

[0024] Als geeignet zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich beispielsweise eine Haftschrift erwiesen, die ein Bindemittel umfasst, welches in eine geeignete polymere Matrix eingebettet ist. Im Regelfalle lassen sich unter dem Mikroskop diskrete Domänen von elastomerem Bindemittel und der Matrix erkennen.

10 **[0025]** Beispiele für geeignete Bindemittel für die Haftschrift umfassen elastomere oder thermoplastisch elastomere Polymere, die üblicherweise auch zur Herstellung von Reliefdruckplatten eingesetzt werden, wie Polymere oder Copolymere von 1,3-Dienen oder SIS- oder SBS-Blockcopolymeren. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher elastomerer Bindemittel eingesetzt werden.

[0026] Die Menge an elastomerem Bindemittel in der Haftschrift wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften bestimmt. Sie beträgt üblicherweise 10 bis 70 Gew.-% bzgl. der Summe aller Komponenten der Haftschrift, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% und ganz besonders 15 bis 35 Gew.-%.

[0027] Bei der polymeren Matrix handelt es sich üblicherweise um eine vernetzte polymere Matrix, die mittels eines geeigneten vernetzenden Systems erhältlich ist. Die vernetzte polymere Matrix kann thermisch durch Polykondensation oder Polyaddition geeigneter Monomere bzw. Oligomere erhalten werden, beispielsweise durch Reaktion von Polyisocyanaten und geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen wie hydroxygruppenhaltigen Polyurethanharzen oder Polyesterharzen unter Bildung von vernetzten Polyurethanen.

[0028] Weiterhin als geeignet hat sich eine Haftschrift auf Basis von modifizierten Polyvinylalkoholen erwiesen, die radikalisch vernetzbare Seitengruppen aufweisen. Diese Ausführungsform der Haftschrift umfasst einen teilverseiften Polyvinylalkohol, der mit Hilfe von Methacrylsäureanhydrid verestert wurde. Der Gehalt an radikalisch vernetzbaren Methacrylatgruppen liegt zwischen 1 und 10 Mol.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Mol.-%. Die Haftschrift umfasst weiterhin Bis-(N-Methylolacrylamid)-ethylenglycolether sowie einen Dialdehyd.

[0029] Optional können die Haftschriften weitere Komponenten und Hilfsstoffe wie beispielsweise zusätzliche Bindemittel zur Beeinflussung der Eigenschaften, Farbstoffe, Pigmente oder Weichmacher umfassen.

[0030] Als besonders vorteilhaft zur Ausführung der Erfindung hat es sich erwiesen, der Haftschrift einen migrationsstabilen UV-Absorber zuzusetzen. Dadurch wird die Rückstreuung von UV-Licht durch den metallischen Träger im Zuge der bildmäßigen Belichtung des Flexodruckelementes unterbunden oder zumindest stark vermindert. Derartige rückgestreutes Licht kann zu unerwünschter Polymerisation auch in solchen Bereichen der fotopolymerisierbaren Schicht führen, die eigentlich gar nicht polymerisiert werden sollen.

[0031] Durch den Zusatz von migrationsstabilen UV-Absorbern zur Haftschrift wird vorteilhaft der Belichtungsspielraum der Flexodruckelemente erhöht. Weiterhin werden die Sockel einzelner Bildpunkte schmaler, so dass die Tonwertzunahme der fertigen Flexodruckplatte beim Drucken geringer ist als ohne Zusatz eines derartigen UV-Absorbers. Als migrationsstabile UV-Absorber können vor allem solche UV-absorbierenden Substanzen eingesetzt werden, die ein hohes Molekulargewicht aufweisen und nur eine geringe Migrationstendenz aufweisen. Besonders vorteilhaft können UV-Absorber eingesetzt werden, die über reaktive Gruppen verfügen, so dass sie chemisch in die polymere Matrix eingebunden werden können. Als Beispiel sei ein mit Hydroxygruppen substituiertes Michler's Keton genannt, welches in eine Polyurethan-Matrix eingebunden werden kann.

[0032] Zur Herstellung der Haftschrift werden die Komponenten der Haftschrift üblicherweise in geeigneten Lösemitteln gelöst, intensiv miteinander gemischt, die Lösung gegebenenfalls filtriert und auf den flexiblen metallischen Träger aufgebracht. Das Aufbringen erfolgt bevorzugt mittels eines Gießers wobei die Dickeneinstellung durch die Einstellung der Breite des Gießspaltes erfolgt. Nach dem Aufbringen wird das Lösungsmittel abgedampft. Bei thermischen Systemen wird danach durch kurzes Erwärmen vernetzt. Bei fotochemischen Systemen wird nach dem Abdampfen des Lösemittels durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. Der Restlösemittelgehalt in der Schicht sollte unter 5 Gew.-% bezüglich aller Bestandteile der Schicht betragen.

[0033] Die Dicke der Haftschrift beträgt üblicherweise 5 bis 100 µm, bevorzugt 10 bis 50 µm und besonders bevorzugt 15 bis 30 µm.

[0034] Es können auch mehrere Haftschriften gleicher, annähernd gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung übereinander eingesetzt werden.

[0035] Ein weiterer Verfahrensschritt umfasst die Herstellung einer elastomeren, organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Schicht für das Flexodruckelement aus mindestens einem thermoplastisch elastomeren Bindemittel, einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, mindestens einem Fotoinitiator oder Fotoinitiatorsystem sowie optional weiteren Bestandteilen wie beispielsweise Weichmacher, Inhibitoren für die thermisch initiierte Polymerisation, Farbstoffe, Pigmente, fotochrome Zusätze, Antioxidantien, weitere Bindemittel oder Extrusionshilfsmittel. Als thermoplastisch elastomere Bindemittel eignen sich insbesondere die üblichen Dreiblockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ. Derartige Zusammensetzungen zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und beispielsweise in DE-A 22 15 090, EP-A 084 851, EP-A 819 984 oder EP-A 553 662 offenbart. Unter den prinzipiell einsetzbaren Komponenten und Mengenverhältnissen der Komponenten trifft der Fachmann eine geeignete Auswahl je nach den gewünschten Eigenschaften des Flexodruckelementes bzw. der Flexodruckplatte.

[0036] Die Herstellung der fotopolymerisierbaren Schicht kann beispielsweise durch Gießen oder durch Schmelzextrudieren erfolgen. Die Dicke der fotopolymerisierbaren Schicht kann vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckform eingestellt werden. Für Flexodruckelemente auf flexiblen, metallischen Trägern bewährt hat sich eine Dicke zwischen 0,5 mm und 1,5 mm.

[0037] Bei der Herstellung durch Gießen werden alle Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht in einem geeig-

neten Lösungsmittel klar gelöst, auf eine Deckfolie oder auf ein Deckelement aufgegossen, und anschließend wird das Lösungsmittel verdampft. Die Deckfolie dient im Zuge des Gießvorganges als Schichtträger für die fotopolymerisierbare Schicht und fungiert im späteren, fertig produzierten Flexodruckelement als Schutzfolie. Die Schutzfolie verhindert, dass das fotopolymerisierbare Flexodruckelement im Zuge von Lagerung oder Transport beschädigt wird, und muss vor dem bildmäßigen Belichten des Elements abgezogen werden. Der Restlösemittelgehalt der Schicht sollte möglichst niedrig sein, um Blasenbildung durch langsames Verdampfen von Restlösemittelanteilen zu vermeiden. Im Regelfalle sollte der Restlösemittelgehalt der fotopolymerisierbaren Schicht kleiner sein als 5 Gew.-% bzgl. der Summe aller Bestandteile der Schicht. Bevorzugt ist der Restlösemittelgehalt kleiner als 3 Gew.-%.

[0038] Als Deckfolie werden üblicherweise PET-Folien eingesetzt, die auch noch modifiziert sein können, bspw. durch Siliconisierung. Es können auch Deckelemente eingesetzt werden, die neben der Deckfolie noch weitere Schichten umfassen.

[0039] Ein Beispiel für eine weitere Schicht ist eine im Entwickler für die fotopolymerisierbare Schicht lösliche Deckschicht (auch als "release-layer" bekannt) zwischen der fotopolymerisierbaren Schicht und der Schutzfolie. Sie besteht häufig aus geeigneten Polyamiden und erleichtert das Abziehen der Schutzfolie vor dem Gebrauch des Flexodruckelementes, sowie das Auflagen des fotografischen Negativs zur Bebilderung.

[0040] Ein weiteres Beispiel ist eine vergleichsweise dünne, ebenfalls fotopolymerisierbare Oberschicht auf der fotopolymerisierbaren Schicht (auch als "top-layer" bekannt). Eine derartige Oberschicht ist beispielsweise in EP-A 084 851 offenbart. Dieser zweischichtige Aufbau hat den Vorteil, dass die Eigenschaften der Oberfläche der Druckform, wie beispielsweise Farbübertragung verändert werden können, ohne die flexotypischen Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder Elastizität zu beeinflussen. Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften können also unabhängig voneinander verändert werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen.

[0041] Weiterhin sei eine IR-ablative Schicht genannt. Diese kann sich auf der fotopolymerisierbaren Schicht befinden oder auch – falls vorhanden – auf der Oberschicht. Derartige Schichten umfassen üblicherweise mindestens ein Bindemittel sowie Ruß. Sie dienen zur direkten, digitalen Bebilderung des fotopolymerisierbaren Flexodruckelementes mittels eines IR-Lasers. Beispiele für derartige Schichten finden sich in EP-A 767 407 oder in EP-A 654 150.

[0042] Die gegossene, elastomere, fotopolymerisierbare Schicht wird mit der von der Deckfolie oder dem Deckelement abgewandten Seite auf den mit der Haftschrift beschichteten, flexiblen metallischen Träger aufkaschiert. Als Kaschierlösungsmittel für die thermoplastisch elastomere Bindemittel enthaltende fotopolymerisierbare Schicht eignet sich insbesondere Toluol. Die Kaschierung kann aber auch ohne Lösungsmittel, beispielsweise mittels Heisskaschierung erfolgen. Dabei wird die elastomere, fotopolymerisierbare Schicht kurz vor dem Kalanderspalt entweder mittels eines Heissluftstromes oder aber mit Hilfe eines IR-Strahlers (z. B. Heraeus) auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 80°C erwärmt. Durch die Lösungsmittelkaschierung ebenso wie durch die Heisskaschierung wird die Haftung zum metallischen Träger erhöht. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die fotopolymerisierbare Schicht in bekannter Art und Weise durch Schmelzextrudieren der oben geschilderten Zusammensetzung, Austragen durch eine Breitschlitzdüse zwischen eine Deckfolie oder ein Deckelement sowie eine temporäre Trägerfolie, gefolgt von Kalandrieren des Verbundes hergestellt.

[0043] Als temporäre Trägerfolie kann beispielsweise eine PET-Folie eingesetzt werden, die zur Erleichterung der späteren Abziehbarkeit auch noch modifiziert sein kann, beispielsweise durch Siliconisierung.

[0044] Zur weiteren Verarbeitung wird die temporäre Trägerfolie von der fotopolymerisierbaren Schicht abgezogen und danach in der oben geschilderten Art und Weise auf den mit der Haftschrift beschichteten, flexiblen metallischen Träger aufkaschiert.

[0045] Zur Herstellung der fotoempfindlichen Flexodruckelemente kann auch eine fotoempfindliche Schicht direkt auf den mit der Haftschrift beschichteten Träger aufgegossen werden und die Deckfolie oder das Deckelement aufkaschiert werden.

[0046] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen fotopolymerisierbaren Flexodruckelemente auf metallischem Träger weisen eine hervorragende Haftung der fotopolymerisierbaren Schicht auf dem metallischen Träger auf. Sie können in an sich bekannter Art und Weise zur Herstellung von Flexodruckformen eingesetzt werden. Einzig die bei Flexodruckelementen auf PET-Träger übliche Rückseitenbelichtung durch den Träger entfällt. Die Herstellung der Flexodruckformen kann dabei einmal in klassischer Arbeitsweise durch Abziehen der Schutzfolie, Auflagen eines fotografischen Negativs, bildmäßiges Belichten mit aktinischem Licht, Entwickeln, Trocknen und optional Nachbehandlung erfolgen. Alternativ kann die Herstellung über digitale Bebilderung erfolgen. Hierzu wird ein fotopolymerisierbares Flexodruckelement eingesetzt, das über eine IR-ablative Schicht verfügt. Die Herstellung der Flexodruckformen umfasst nun die Schritte Abziehen der Schutzfolie, bildmäßiges Beschreiben der IR-ablativen Schicht, bildmäßiges Belichten mit aktinischem Licht, Entwickeln, Trocknen und optional Nachbehandlung. Nähere Einzelheiten zu beiden Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 992 849 offenbart.

[0047] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Haftschrift vermittelt auch unter dem Einfluss der organischen Entwickler, in denen die Haftschrift weder quellbar noch löslich ist, eine hervorragende Haftung, so dass auch feine Bildpunkte fest auf dem Träger fixiert sind, obwohl die Reliefschicht in den unbelichteten Bereichen vollständig entfernt wird, und der Träger mit der Haftschrift freigelegt wird. In den freigelegten Bereichen sammelt sich während des Druckens nur wenig Staub an. Unterbrechungen des Druckprozesses zur Entfernung von Staub von der Druckplatte kommen seltener vor.

[0048] Die Klebfreiheit der erfindungsgemäß beschichteten metallischen Träger trägt weiterhin zu einer besonders wirtschaftlichen Produktion bei, denn die Träger können während der Produktion ohne zusätzliche Maßnahmen, wie beispielsweise dem Einlegen von Papier als Zwischenschicht, gestapelt oder gerollt werden, ohne dass sie zusammenzukleben.

[0049] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt wird.

Beispiel 1

(a) Herstellung der Haftschrift

- 5 [0050] Es wurde eine Mischung aus einem SBS-Blockcopolymer (Kraton D-4150, 19,5 Gew.-%), einem oligomeren PU-Harz mit OH-Gruppen (NPP 262, 35 Gew.-%), einem Copolyester (Vitel 3300; 35 Gew.-%), einem aromatischen Isocyanat (Desmodur L 67, 9,5 Gew.-%) sowie einem UV-Absorber (Hydroxy-Michler's-Keton, 1 Gew.-%) in THF durch intensives Mischen hergestellt, und auf Aluminiumträger (Dicke 0,3 mm) aufgegossen, das Lösungsmittel verdampft und durch Erwärmen auf 170°C für 2,5 min vernetzt.
- 10 [0051] Es wurde eine Haftschrift mit einer Dicke von 12 bis 15 µm erhalten. Unter dem Mikroskop waren Kautschukpartikel von 80 bis 100 µm Durchmesser in einer kontinuierlichen Matrix zu erkennen. Die Haftschrift auf dem Träger war klebfrei. Die beschichteten Aluminiumbleche konnten aufeinander gestapelt werden, ohne dass sie zusammenklebten.

(b) Herstellung der lichtempfindlichen Schicht

[0052] Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente	Menge [Gew. %]
SBS-Kautschuk	68
Weichmacher	23
Monomer (Hexandiolacrylat)	7
Fotoinitiator, Farbstoffe	2

[0053] Die Komponenten wurden in Toluol gelöst, auf eine mit einer Entklebungsschicht versehene PET-Folie aufgegossen und bei 75°C getrocknet. Der Restlösemittelgehalt der Schicht betrug 2%.

(c) Kaschieren

[0054] Die getrocknete, lichtempfindliche Schicht wurde auf das mit der Haftschrift versehene Aluminiumblech kaschiert. Kurz vor der Kaschierung wurde die getrocknete, lichtempfindliche Schicht mittels Heissluft auf eine Temperatur von ca. 60°C erwärmt, ein Kaschierlösemittel wurde nicht verwendet.

(d) Weitere Verarbeitung

Herstellung des Druckklischees

[0055] Nach einer Woche Lagerzeit wurden die Rohplatten zu Klischees verarbeitet. Folgende Verarbeitungsschritte wurden durchgeführt:

- a. Abziehen der PET-Folie,
- b. Auflegen eines Negativs,
- c. Hauptbelichtung unter der Vakuumfolie (F-III-Belichter, BASF, 3–24 min in 3-min-Schritten),
- d. Auswaschen der Platte (Durchlaufsystem Combi LF II, BASF, Durchlaufgeschwindigkeit 150 mm/min, organisches Auswaschmittel (auf Basis Kohlenwasserstofflösungsmitteln) nylosolv® II von BASF, 30°C, Relieftiefe 1000 µm),
- e. 2 Stunden Trocknen bei 65°C,
- f. Nachbelichtung (UVA, F-III-Belichter, BASF, 15 min),
- g. Nachbehandeln mit UVC-Licht (F-III-Nachbehandlungsgerät, BASF, 15 min).

[0056] Die Schritte a. bis g. entsprechen üblichen Verarbeitungsschritten für Flexodruckplatten auf transparenten PET-Trägern, nur wurde der Schritt der Rückseitenbelichtung ausgelassen. Das Testklischee wurde ausgewertet. Beurteilt wurde, bei welcher Belichtungszeit die Positiv-Testelemente (freistehender Punkt 100 µm, Gitter 100 µm und das 3%-Tonwert-Rasterfeld (24 l/cm) auf dem Klischee korrekt ausgebildet waren. Der Zeitpunkt, zu dem alle Positiv-elemente korrekt ausgebildet sind, wird als untere Belichtungsgrenze (UBG), d. h. die Mindestbelichtungsdauer für eine korrekte Abbildung, bezeichnet.

[0057] Darüber hinaus wurden auch die Negativelemente, d. h. der 500-µm-Negativpunkt und der 2000-µm-Graben beurteilt. Unterschreitet die Tiefe im Negativpunkt 70 µm bzw. im Graben 500 µm ist eine korrekte Farbübertragung nicht mehr gewährleistet. Der Zeitpunkt, zu dem mindestens eines der beiden Negativelemente diese Grenzen unterschreitet, wird als obere Belichtungsgrenze (OBG), d. h. maximale Belichtungsdauer für ein brauchbares Klischee bezeichnet. Die Differenz von OBG-UBG ergibt den sog. Belichtungsspielraum (BSR), der für eine praxisgerechte Anwendung positiv sein muß. Der gemessene Belichtungsspielraum von +10 min war positiv.

[0058] Weiterhin wurde die Haftung des Klischees auf dem Träger wie folgt bestimmt: Zur Bestimmung der Trägerschichthaftung wird zuerst ein Plattenstück im Format von ca. 10 × 20 cm zugeschnitten und für mindestens 20 Minuten vollflächig ohne Vakuumfolie durchbelichtet. Danach werden 2 Proben im Format 20 cm × 2 cm (± 0,1 cm) auf der

Schlagschere zugeschnitten. Diese Streifen müssen einwandfrei geschnitten sein, da sonst Fehlmessungen entstehen können. Bevor die Prüfstreifen in die Zugprüfmaschine (Zwick) eingespannt werden können, muß man die Reliefschicht der Proben ca. 5 cm von Hand vom Träger abziehen. Die Zugprüfmaschine zieht die Reliefschicht im Winkel von 180° im Schälverfahren vom Träger ab und misst die dazu erforderliche Kraft in N/2 cm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5

Beispiel 2

[0059] Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde ein Träger aus Stahlblech (Dicke 0,14 mm) eingesetzt. Es wurde eine Haftschrift mit einer Dicke von 12 bis 15 µm erhalten. Unter dem Mikroskop waren Kautschukpartikel von 80 bis 100 µm Durchmesser in einer kontinuierlichen Matrix zu erkennen. Die Haftschrift auf dem Träger war klebfrei. Die beschichteten Stahlbleche konnten aufeinander gestapelt werden, ohne dass sie zusammen klebten. Das Haftungs-niveau war im Vergleich zum Aluminiumblech geringer, aber immer noch genügend hoch, um eine ausreichende Haftung bei praxisüblicher Anwendung zu gewährleisten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

15

Beispiel 3

[0060] Es wurde wie in Beispiel 2 vorgegangen, nur wurde ein Haftlack aus Polyvinylalkohol, modifiziertem Polyvinylalkohol (ethylenisch polymerisierbare Seitengruppen), Glyoxal und Bis-(N-Methylolacrylamid)-ethylenglycolether eingesetzt. Der Haftlack wurde durch Erwärmen auf 180°C für 2 Minuten vernetzt. Die Haftschrift auf dem Träger war klebfrei. Die beschichteten Stahlbleche konnten aufeinander gestapelt werden, ohne dass sie zusammen klebten. Das Haftungs-niveau auf dem Stahlblech war hervorragend, die lichtempfindliche Schicht ließ sich nicht vom Träger trennen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Vergleichsbeispiel 4

25

[0061] Es wurde ein für wässrig entwickelbare Hochdruckplatten vorgesehener Haftlack aus einem Polyamid und einem Phenolharz eingesetzt, wie in DE-A 22 02 357 beschrieben. Die Haftschrift auf dem Träger war klebfrei. Die beschichteten Stahlbleche konnten zwar aufeinander gestapelt werden, ohne dass sie zusammen klebten, die Haftung war mit nur 2,7 N/2 cm nicht ausreichend für die Anforderungen der Praxis. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

30

Vergleichsbeispiel 5

[0062] Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, aber es wurde eine übliche Polyurethan-Haftschrift verwendet. Außerdem wurde vor der bildmäßigen Belichtung durch das fotografische Negativ (Schritte b. und c. der allgemeinen Vorschrift) noch eine Rückseitenbelichtung mit aktinischem Licht durch den PET-Träger hindurch durchgeführt. Die Haftung der Reliefschicht auf dem Träger war gut. Die Belichtungseigenschaften entsprachen denen der Platten auf metallischen Trägern. Dass beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Rückseitenbeleuchtung erfolgen kann, hat also keine schlechteren Eigenschaften zur Folge.

35

[0063] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

40

Vergleichsbeispiel 6

[0064] In Analogie zu Beispiel 1 wurde eine Mischung aus einem SBS-Blockcopolymer (Kraton D-KX222, 19,5 Gew.-%), einem oligomeren PU-Harz mit OH-Gruppen (NPP 262, 35 Gew.-%), einem aromatischen Isocyanat (Desmodur L 67, 9,5 Gew.-%) sowie einem UV-Absorber (Hydroxy-Michler's-Keton, 1 Gew.-%) hergestellt. Der Copolyester (Vitel 3300, 35 Gew.-%) wurde durch ein spezielles Haftharz (Regalite 5100, Hercules) ersetzt. Die Mischung wurde in THF gelöst und auf einen Aluminiumträger (Dicke 0,3 mm) aufgegossen, das Lösungsmittel verdampft und durch Erwärmen auf 170°C für 2,5 min vernetzt. Die Haftschrift war extrem klebrig, die Bleche konnten nach einem Stapeltest nicht wieder voneinander getrennt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Ergebnisse der Versuche und Vergleichsversuche

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
Träger	Alumi- nium	Stahl	Stahl	Stahl	PET-Folie	Aluminium
Haftlack	SBS/PU	SBS/PU	PVA	PA	PU	SBS/PU
Klebrigkeit	klebfrei	klebfrei	klebfrei	klebfrei	klebfrei	klebrig
Klischeehaftung [N/2 cm]	> 20	5,5	> 20	2,7	> 20	4,7
Härte [°Shore A]	75	73	75	75	75	74
UBG [min]	6	6	6	—	6	—
OBG [min]	16	16	16	—	16	—
BSR [min]	10	10	10	—	10	—
Anmerkungen				zu geringe Haftung	mit Rück- seitenbe- lichtung	zu klebrig

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern für die Herstellung von Flexodruckplatten, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die folgenden Schritte ausführt:

(a) Beschichten eines flexiblen, metallischen Trägers mit einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen und quellbeständigen, klebfreien Haftschrift,

(b) Beschichten einer Deckfolie oder eines Deckelementes mit einer organisch entwickelbaren, elastomeren, fotopolymerisierbaren Schicht durch Lösen von mindestens einem thermoplastisch elastomeren Bindemittel, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Fotoinitiator oder Fotoinitiatorsystem sowie optional weiteren Bestandteilen in einem geeigneten Lösemittel, Aufgießen der Lösung auf die Deckfolie oder das Deckelement gefolgt vom Verdampfen des Lösemittels,

(c) Kaschieren der elastomeren, fotopolymerisierbaren Schicht mit der von der Deckfolie abgewandten Seite auf den mit einer Haftschrift beschichteten, flexiblen metallischen Träger.

2. Verfahren zur Herstellung von organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen auf flexiblen metallischen Trägern für die Herstellung von Flexodruckplatten, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die folgenden Schritte ausführt:

(a) Beschichten eines flexiblen, metallischen Trägers mit einer in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslichen und quellbeständigen, klebfreien Haftschrift,

(b) Schmelzextrudieren einer organisch entwickelbaren, elastomeren fotopolymerisierbaren Zusammensetzung, mindestens umfassend ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, Fotoinitiator oder Fotoinitiatorsystem sowie optional weitere Bestandteile, Austragen durch eine Breitschlitzdüse zwischen eine Deckfolie oder ein Deckelement sowie eine temporäre Trägerfolie, gefolgt von Kalandrieren des Verbundes,

(c) Abziehen der temporären Trägerfolie,

(d) Kaschieren der fotopolymerisierbaren Schicht mit der von der Deckfolie abgewandten Seite auf den mit der Haftschrift beschichteten, flexiblen metallischen Träger.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem flexiblen, metallischen Träger um einen Träger aus Aluminium, Stahl oder magnetisierbaren Federstahl handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die fotopolymerisierbare Schicht eine Dicke zwischen 0,5 und 1,5 mm aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Deckelement eine Deckfolie und eine IR-ablative Schicht umfasst.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die klebfreie Haftschrift einen migrationsstabilen UV-Absorber umfasst.

7. Organisch entwickelbares, fotopolymerisierbares Flexodruckelement umfassend einen flexiblen metallischen Träger und eine fotopolymerisierbare Schicht, die durch eine Haftschrift miteinander verbunden sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Haftschrift klebfrei und in Druckfarben und organischen Entwicklern unlöslich und quellbeständig ist.

8. Flexodruckelement nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die klebfreie Haftschrift einen migrationsstabilen UV-Absorber umfasst.